

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97013

(P2002-97013A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 33/149		C 0 1 B 33/149	4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 19/00	K 4 G 0 4 7
B 0 1 J 19/00		21/08	A 4 G 0 6 9
21/08		35/02	J 4 G 0 7 2
35/02		C 0 1 B 33/18	C 4 G 0 7 5
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-289528 (P2000-289528)

(22) 出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台2-7-1

(72) 発明者 辰巳 砂 昌弘

大阪府堺市大美野128-16

(72) 発明者 忠永 清治

大阪府堺市長曾根町286-1 フローネ中央401号

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

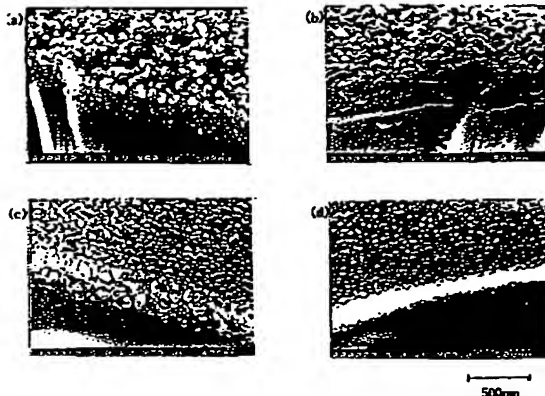
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明薄膜とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い光透過性に加えて、高い光触媒活性と超親水性を示す、新規な透明薄膜と、高温処理を必要とせずにその透明薄膜を作製する方法を提供する。

【解決手段】 シリコンアルコキシドと加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から、チタニウム化合物とシリコンアルコキシドの複合金属酸化物あるいは水酸化物を含むゲル膜を形成し、そのゲル膜に温水処理を施すことによって、薄膜の表面にアナターゼ型および／または約0.7 nmの格子間隔を持つ結晶相のチタニア微結晶を析出させて、透明薄膜を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカとチタニアを主成分とする透明の薄膜であって、薄膜の表面にアナターゼ型のチタニア微結晶が高分散されていることを特徴とする透明薄膜。

【請求項2】 シリカとチタニアを主成分とする透明の薄膜であって、薄膜の表面に0.7nmもしくはその近傍の格子間隔を持つ結晶型のチタニア微結晶が高分散されていることを特徴とする透明薄膜。

【請求項3】 水に対する接触角が5℃以下の超親水性を示すことを特徴とする請求項1または2の透明薄膜。

【請求項4】 シリカとチタニアの配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=5:1\sim 1:3$ の範囲であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかの透明薄膜。

【請求項5】 シリカとチタニアの配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=3:1$ であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかの透明薄膜。

【請求項6】 超親水性部分と超撥水性部分とからなる超親水-超撥水パターンを有することを特徴とする請求項5の透明薄膜。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかの透明薄膜の製造方法であって、シリコンアルコキシドと加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から、チタニウム化合物とシリコンアルコキシドの複合金属酸化物あるいは水酸化物を含むゲル膜を形成し、次いで、水または温水と接触させて、薄膜の表面にチタニア微結晶を析出させることを特徴とする透明薄膜の製造方法。

【請求項8】 加水分解性を有するチタニウム化合物が、チタニウムアルコキシドであることを特徴とする請求項7の透明薄膜の製造方法。

【請求項9】 シリコンアルコキシドとチタニウム化合物の配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=5:1\sim 1:3$ の範囲であることを特徴とする請求項7または8の透明薄膜の製造方法。

【請求項10】 シリコンアルコキシドとチタニウム化合物の配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=3:1$ であることを特徴とする請求項7ないし8のいずれかの透明薄膜の製造方法。

【請求項11】 透明薄膜にフルオロアルキルシランを塗布し、フォトマスクを介して紫外線照射することで、透明薄膜に超親水-超撥水パターンを形成することを特徴とする請求項7ないし10のいずれかの透明薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、透明薄膜とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高い光触媒活性と超親水性を示す新規な透明薄膜と、その透明薄膜を低温で製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】チタニアには、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3種類の結晶体とアモルファス体（無定形）とがあり、これらのうちで、アナターゼ型のチタニアが最も高い光触媒活性を示すことが知られている。アナターゼ型のチタニアについても、比表面積の大きい微細結晶が、バルク結晶よりも高い光触媒活性を示す。そのため、光触媒の分野では、アナターゼ型のチタニア微細結晶を分散させた材料等が、アセトアルデヒドや窒素酸化物等の大気汚染物質の光分解、ハロゲン化合物に代表される水質汚染物質の光分解、および有害微生物等に対する殺菌または抗菌等を目的として用いられており、またその応用が期待されている。

【0003】一方で、結晶およびアモルファス薄膜の製造方法としては、比較的低温でのプロセスであること、任意の形状に調整できること等から、ゾル-ゲル法が最も適した技術の一つとして挙げられる。

【0004】しかしながら、一般には、ゾル-ゲル法によって調製される薄膜はアモルファス体であって、そのアモルファス薄膜を結晶化させるには、次いで、300～800℃程度の熱処理を施す必要があった。たとえば、アナターゼ型のチタニア微細結晶を作製するには、まずゾル-ゲル法でアモルファス体のチタニア薄膜を調製し、さらに300℃以上の高温で熱処理を施す必要があった。そのため、従来より、有機ポリマー等の耐熱性に乏しい材料等を基板として用いることはできず、基板の材質が制限されていた。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、高い光透過性に加えて、高い光触媒活性と超親水性を示す、新規な透明薄膜と、高温処理を必要とせずにその透明薄膜を製造する方法を提供することを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0007】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、シリカとチタニアを主成分とする透明の薄膜であって、薄膜の表面にアナターゼ型のチタニア微結晶が高分散されていることを特徴とする透明薄膜を提供する。

【0008】そして、第2には、この出願の発明は、シリカとチタニアを主成分とする透明の薄膜であって、薄膜の表面に0.7nmもしくはその近傍の格子間隔を持つ結晶型のチタニア微結晶が高分散されていることを特徴とする透明薄膜を提供する。

【0009】さらに、この出願の発明は、上記第1または第2の発明について、第3には、水に対する接触角が5℃以下の超親水性を示すことを特徴とする透明薄膜を、第4には、シリカとチタニアの配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=5:1\sim 1:3$ の範囲であることを特徴とする透明薄膜を、第5には、シリカとチタニアの

配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ であることを特徴とする透明薄膜を、第6には、超親水性部分と超撥水性部分とからなる超親水-超撥水パターンを有することを特徴とする透明薄膜を提供する。

【0010】また、第7には、この出願の発明は、シリコンアルコキシドと加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から、チタニウム化合物とシリコンアルコキシドの複合金属酸化物あるいは水酸化物を含むゲル膜を形成し、次いで、水または温水を接触させて、薄膜の表面にチタニア微結晶を析出させることを特徴とする上

10 記いずれかの発明の透明薄膜の製造方法を提供する。  
【0011】加えて、第8には、この出願の発明は、上記第7の発明において、加水分解性を有するチタニウム化合物が、チタニウムアルコキシドであることを特徴とする透明薄膜の製造方法を、第9には、シリコンアルコキシドとチタニウム化合物の配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲であることを特徴とする透明薄膜を、第10には、シリコンアルコキシドとチタニウム化合物の配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ であることを特徴とする透明薄膜の製造方法

20 法を、第11には、透明薄膜にフルオロアルキルシランを塗布し、フォトマスクを介して紫外線照射することで、透明薄膜に超親水-超撥水パターンを形成することを特徴とする透明薄膜の製造方法をも提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0013】まず、この出願の第1および第2の発明が提供する透明薄膜は、シリカとチタニアを主成分とする透明の薄膜であって、薄膜の表面にアナターゼ型のチタニア微結晶、または、0.7nmもしくはその近傍の格子間隔を持つ結晶型のチタニア微結晶、さらにはこれら両方の結晶型の相を有するチタニア微結晶が高分散されていることを特徴としている。

【0014】アナターゼ型以外の約0.7nmの格子間隔を持つ結晶相は、これまでに知られていないものであって、この出願の発明のチタニア微結晶に含まれるものとして特徴がある。

【0015】そして、この出願の発明において、「高分散されている」とのことは、前記チタニア微結晶が膜表面に明瞭な凹凸状態を与えるまでに、一般的には、後述の通りの水または温水による接触処理が施された膜の表面の平面積に対し、30%以上が、さらには50%以上がチタニア微結晶であることを意味している。

【0016】この出願の発明の透明薄膜は、光透過率が高く、耐久性を備えている。また、この透明薄膜の表面には、高い光触媒活性を示す前記のチタニアが、微結晶として高分散されている。チタニア微結晶は、粒径が数10~100nm程度であり、大きな比表面積を有して

いる。そのため、この出願の発明の透明薄膜は、極めて高い光触媒活性を示す。また、100℃以下の低温で製造可能であるため、様々な材料上に直接形成することも可能とされる。

【0017】そして、この出願の第3の発明が提供する透明薄膜は、上記第1または第2の発明について、水に対する接触角が5℃以下の超親水性を示すことを特徴としている。

【0018】この出願の発明の透明薄膜は、前記の通りのチタニア微結晶が高分散されており、膜表面に微細な凹凸組織が形成され、この凹凸は光の波長に対して十分に小さいものであるため、薄膜は透明であり、意匠性に優れているとともに、凹凸により、水に対する接触角が5℃以下の超親水性を示し、自己浄化性（セルフクリーニング特性）をも示す。

【0019】この出願の第4の発明が提供する透明薄膜では、シリカとチタニアの配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1 \sim 1 : 3$ の範囲と、広い範囲で設定することができる。これによって、高い光透過性に加えて、高い光触媒活性と超親水性を示す、新規な透明薄膜を提供することができる。

【0020】この出願の第5の発明が提供する透明薄膜は、シリカとチタニアの配合が、モル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ であることを特徴としている。 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ およびその付近とすることで、光触媒活性をより高めることができる。

【0021】この出願の第6の発明が提供する透明薄膜は、上記第5の発明において、超親水性部分と超撥水性部分とからなる超親水-超撥水パターンを有することを特徴としている。超撥水性部分は、この出願の発明の透明薄膜上に撥水性を示す膜を形成することで実現される。撥水性膜および超親水-超撥水パターン形状は、任意のものとして行うことができる。

【0022】また、この発明の透明薄膜上に親水性流体を接触させて、その親水性流体を超親水性部分にのみ配置させ、固化させることで、任意の彫込み形状パターンを得ることもできる。

【0023】この出願の第7の発明が提供する透明薄膜の製造方法は、上記の透明薄膜を製造するための方法であって、シリコンアルコキシドと加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から、チタニウム化合物とシリコンアルコキシドの複合金属酸化物あるいは水酸化物を含むゲル膜を形成し、そのゲル膜を、水または温水と接触させることによって、薄膜の表面にチタニア微結晶を析出させることを特徴としている。

【0024】この場合の出発物質としてのシリコンアルコキシドは、たとえば一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で表される各種のものを使用することができる。アルコキシ基を構成する有機基Rとしては、たとえば、炭素数1~6の、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

基、ブチル基、イソブチル基等の同一または異なる低級アルキル基が挙げられる。より具体的には、たとえば、シリコンテトラエトキシドを用いることが、好ましい例として示される。

【0025】シリコンアルコキシドは、有機溶媒に溶解させて、シリコンアルコキシド溶液を調製する。このとき、必要に応じて、アルコキシ基の加水分解を促進したり脱水縮合反応を促進するための触媒と、水を添加してもよい。シリコンアルコキシドに加える有機溶媒および水は、モル比で、それぞれ1~8、1~6程度とすることが好ましい。

【0026】有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール等を例示することができる。

【0027】触媒としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、アンモニア等を例示することができる。

【0028】出発物質としての加水分解性を有するチタニウム化合物は、一例として、金属有機化合物であるチタニウムアルコキシド、しょう酸チタン、金属無機化合物として硝酸チタン、四塩化チタン等を用いることができるが、なかでもチタニウムアルコキシドを用いることが好ましい例として示される。チタニウムアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン等が挙げられる。

【0029】チタニウム化合物についても、前記の有機溶媒に溶解させて、チタニウム溶液を調製する。チタニウム化合物に加える有機溶媒は、モル比で2.0程度とすることが好ましい。

【0030】上記のように調製したシリコンアルコキシド溶液およびチタニウム溶液を混合し、チタニウム化合物とシリコンアルコキシドの複合金属酸化物あるいは水酸化物を含むゲル膜を形成させる。シリコンアルコキシドとチタニウム化合物の配合は、モル比で、前記の通りの $SiO_2:TiO_2=5:1\sim1:3$ の範囲、より好ましくは、3:1付近とすることができる。チタニウム化合物とシリコンアルコキシドのモル比を3:1付近とすることで、得られるこの出願の発明の透明薄膜の光触媒活性をより高めることができる。

【0031】ゲル膜は、各種の材料からなる基板の上に形成することができる。基板としては、各種のガラス材料、金属材料、無機質材料、プラスチック材料、紙、木質材料などであってよい。基板上への塗布方法は、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコーティング法等の各種の方法を用いることができる。

【0032】この出願の発明の方法においては、このゲル膜に対して、水または温水処理を施すことによって、薄膜の表面に前記の通りのチタニア微結晶を析出させる。温水を用いることが特に好ましく、この場合の温水の温度は、100℃以下、たとえば、50~100℃程度とすることができる。温水を用いる場合の処理時間は、温水の温度によっても異なるが、沸騰水であれば約1時間程度で充分である。

【0033】上記の温水処理によって析出される前記のチタニア微結晶は透明薄膜の表面に凹凸組織を形成するため、この透明薄膜は、水に対する接触角が5℃以下の超親水性を示す。

【0034】これによって、高い光透過性に加えて、高い光触媒活性と超親水性を示す透明薄膜を、高温処理を必要とせずに作製することができる。

【0035】また、この出願の発明の方法は、100℃以下の低温で実施することができ、耐熱性に乏しい基板上であっても透明なアナターゼ薄膜を形成することが可能とされるため、チタニア光触媒の現実的な使用にきわめて有効となる技術である。

【0036】この出願の第10の発明が提供する透明薄膜の製造方法は、上記の発明の透明薄膜にフルオロアルキルシランを塗布し、フォトマスクを介して紫外線照射することで、透明薄膜に超親水-超撥水パターンを形成することを特徴としている。

【0037】フルオロアルキルシランは、撥水性膜の材料として用いられる。フルオロアルキルシランとしては、たとえば、3,3,3-トリフルオロプロピルトリアルコキシシランの単独重縮合化合物、より具体的には、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、または3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等を例示することができる。もちろん、そのオリゴマーやそのオリゴマーとから得られる重縮合物等を用いてもよい。フルオロアルキルシランを透明薄膜に塗布する方法としては、溶液塗布や蒸着等の、一般に利用されている方法を採用することができる。

【0038】フォトマスクは、目的に応じて、一般に使用されている各種のフォトマスクを利用することができる。たとえば、金、銀、銅、ステンレス、クロム、チタン、アルミニウム等の金属に開口部を設けた金属メッシュマスク等が例示される。

【0039】フルオロアルキルシランを塗布した透明薄膜に、所望のパターンを開口したフォトマスクを介して紫外線を照射する。すなわち、フォトマスクの開口部に一致する部分の透明薄膜に、紫外線が照射される。そのため、紫外線が照射された部分の透明薄膜の表面において、アナターゼ型、または約0.7nmの格子間隔の結晶相のチタニア微結晶が光触媒効果を示し、透明薄膜上のフルオロアルキルシランを分解する。これによって、紫外線を照射された部分が超親水性を示し、紫外線をマ

スクされた部分が超親水性を示す、超親水-超撥水パターンを形成することが可能となる。

【0040】このパターンを利用して、たとえば、固体表面エネルギーの差を利用した凹凸形状パターンを作製することができる。この凹凸形状パターンを基板上に作製することで、マイクロレンズ、導波路等の集光や分波、合波の機能を有する微小光学素子を実現される。また、印刷版としての応用も可能となる。

【0041】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0042】

【実施例】(実施例1) チタニウム化合物としてチタン(IV)テトラ-n-ブトキシド〔 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ 〕を、シリコンアルコキシドとしてシリコンエトキシド〔 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 〕を用い、以下の手順で透明薄膜を製造した。

【0043】まず、シリコンエトキシドに触媒として3.6wt%の塩酸を加え、エタノールおよび水を、 $\text{Si}(\text{OEt})_4 : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5 : 4$ の比で混合して、室温で30分間攪拌した。この溶液に、チタン(IV)テトラ-n-ブトキシドをエタノールで $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4 : \text{EtOH} = 1 : 20$ となるように希釈した溶液を、混合比を変化させて加えて、ゾル状の溶液を得た。

【0044】なお、溶液は、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (\text{a}) 5 : 1$ ,  $(\text{b}) 3 : 1$ ,  $(\text{c}) 1 : 1$ ,  $(\text{d}) 1 : 3$ の4通りとなるように混合した。

【0045】これらのゾル状の溶液を、ディップコーティング法によって無機アルカリガラス基板の表面に塗布し、90℃で1時間の熱処理を施して薄膜とした。さらにこれらの薄膜を、100℃で1時間の温水処理を施すことで、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ の透明薄膜(a)～(d)を得た。

<I> 得られた透明薄膜(a)～(d)の光触媒活性の評価を、以下のようにして行った。

【0046】透明薄膜(a)～(d)を $1.0\text{cm}^2$ にコーティングした基板を、 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ のメチレンブルー(MB)水溶液が2.0gずつ入ったバイレックス(登録商標)製の光学セル中にそれぞれ挿入し、透明薄膜に照度 $67\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外光を照射した際のセル内のMB水溶液の濃度変化を、紫外可視吸収スペクトル\*

\*測定法により測定した。なお、紫外光は、MB水溶液の濃度変化の測定開始から30分後に、照射を開始した。その結果を、図1に示した。

【0047】図1より、全てのセルにおいて、紫外光照射を開始してからMB水溶液の濃度が急激に低下することが分かった。すなわち、この透明薄膜(a)～(d)は、紫外線を照射することでMBを分解する、光触媒活性を有することが確認された。

【0048】また、この光触媒活性は、透明薄膜(b)について最も高くなることが確認された。

【0049】比較のために、(x)温水処理を施す前の透明薄膜、(y)  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ のみから作製し、温水処理を施さずに、500℃で1時間の焼成処理を施したアナターゼ型チタニア薄膜についても、同様の光触媒活性の評価を行なった。その結果を図2に示した。

【0050】図2より、温水処理を施さない薄膜では、光触媒活性がほとんど示されないことが分かった。また、温水処理を施すことによって、従来の焼成処理方法によって得られるアナターゼ型チタニア薄膜よりも、光触媒活性の高い透明薄膜が得られることが確認された。

<II> 透明薄膜(a)～(d)の表面を、電解放射走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって斜め上から観察した。図3に、FE-SEM像を示した。

【0051】図3および高分解能透過型電子顕微鏡観察結果から、透明薄膜(a)～(d)の表面には、温水処理によって析出したアナターゼ結晶と、約0.7nmの格子間隔の結晶相のチタニアによって、微細な凹凸が形成されていることが確認された。特に透明薄膜(b)については、花卉状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に類似した微細な凹凸組織が形成されており、高光触媒活性を示すだけでなく、超親水および超撥水薄膜としての応用が期待できることが分かった。

(実施例2) 実施例1と同様の方法で、シリカとチタニアの配合を表1の通りに製造した透明薄膜(1)～(8)について、水に対する接触角を測定した。

【0052】接触角の測定は、1回目はそのままの薄膜について、2回目はフルオロアルキルシラン塗布後の薄膜について、3回目は紫外光照射後の薄膜について行なった。

【0053】その結果を併せて表1に示した。

【0054】

【表1】

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8
mol % of $\text{TiO}_2$	0	9	16.5	25	33	50	75	100
1回目	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°
2回目	108°	120°	123°	145°	138°	116°	115°	110°
3回目	108°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°	<5°

【0055】表1より、この出願の発明の透明薄膜

※水性を示すことが確認された。

(2)～(7)は、水に対する接触角が5℃以下の超親※50

【0056】また、全ての透明薄膜について、フルオロ

アルキルシランを塗布することによって疎水性が示されることが分かった。なかでも、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2=3:1$ の透明薄膜(4)については、接触角が $145^\circ\text{C}$ の超疎水性を示すことが確認された。

【0057】光触媒活性を有する透明薄膜(2)～(8)については、紫外光照射後は再び超親水性を示すことがわかった。これによって、透明薄膜(2)～(8)は紫外光照射によってフルオロアルキルシランを分解することが確認された。

【0058】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0059】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によ

って、高い光触媒活性と超親水性を示す新規な透明薄膜と、その透明薄膜を低温で作製することができる方法が提供される。

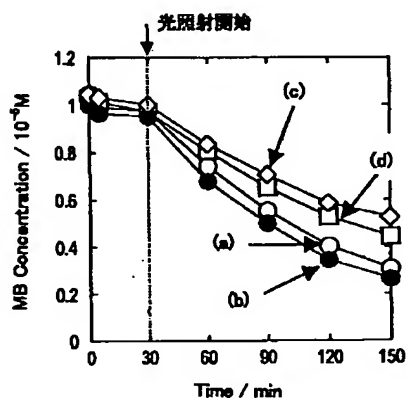
【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明の透明薄膜に紫外線を照射した際の、メチレンブルーの濃度変化の様子を例示した図である。

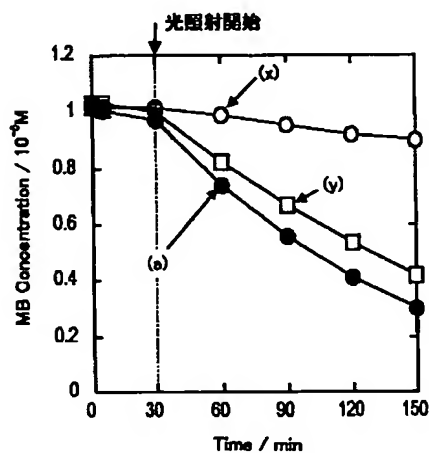
【図2】この出願の発明の透明薄膜(a)と、温水処理を施す前の透明薄膜(x)、従来のアナターゼ型チタニア薄膜(y)に紫外線を照射した際の、メチレンブルーの濃度変化の様子を例示した図である。

【図3】この出願の発明の透明薄膜(a)～(d)の表面を斜め上から観察したFE-SEM像を例示した図である。

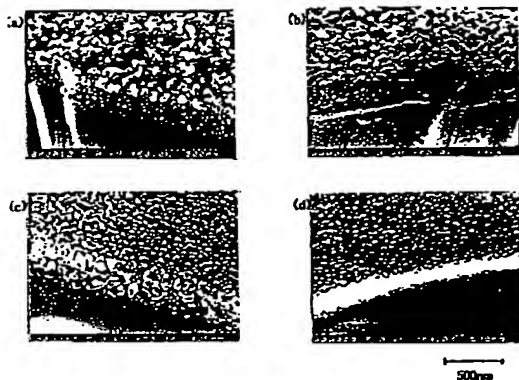
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 G 23/00	C 4 J 0 3 8
C 0 1 G 23/00		C 0 9 D 183/00	
C 0 9 D 183/00		185/00	
185/00		B 0 1 D 53/36	G
			J

(72)発明者 松田 厚範  
大阪府河内長野市緑ヶ丘中町12-5

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA19 AB03 BA06X  
BA06Y BA07X BA07Y BA42X  
BA42Y BB03 BC07 EA01  
4G047 CA01 CB06 CC03 CD02  
4G069 AA02 AA08 BA02A BA02B  
BA04A BA04B BA48A BB06A  
BB06B BC50A BC50B BD05A  
BD05B CA02 CA10 CA13  
CA17 CA19 DA06 EA08 FA03  
FB23 FB30  
4G072 AA37 AA41 BB09 BB10 HH29  
HH30 JJ46 NN21 QQ06 QQ07  
RR30 UU15  
4G075 AA24 BA02 BA05 BD16 BD26  
CA33 CA51 CA57 FB01 FC04  
FC20  
4J038 DL031 DL071 DM021 HA216  
HA446 KA04 KA12 KA20  
MA08 MA10 NA01 NA06 NA07  
NA18 PA17 PA19 PB02 PB05  
PC01 PC02 PC03 PC06 PC08  
PC10